

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-253622

(43)Date of publication of application : 05.11.1987

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 61-098947

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.04.1986

(72)Inventor : OGATA NOBUO
YAMATO HIROYASU**(54) PRODUCTION OF POLYARYLENE SULFIDE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the titled, high-purity, high molecular weight polymer free from discoloration and gelatinization, by reacting a dihalogen aromatic compound with an alkali metallic sulfide in a polar solvent in the presence of a Li compound and in the absence of water under heating, adding water to the reaction system and carrying out reaction under heating.

CONSTITUTION: As a first stage, a dihalogen aromatic compound (e.g. dichlorobenzene) is reacted with an alkali metallic sulfide (e.g. sodium sulfide, etc.) in a polar solvent (e.g. N-methylpyrrolidone, etc.) in the presence of a lithium compound (e.g. lithium chloride, etc.) and in the absence of water at 200W270° C and the remaining concentration of the alkali metallic sulfide is made $\leq 5.5\text{g/l}$ calculated as sulfur based on the polar solvent. Then, 0.1W10mol based on 1mol alkali metallic sulfide of water water is added to the reaction system. As a second stage, reaction is carried out at 220W280° C to give the aimed polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭62-253622

⑫ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)11月5日

C 08 G 75/02

NTX

2102-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 ポリアリーレンスルフィドの製造方法

⑮ 特 願 昭61-98947

⑯ 出 願 昭61(1986)4月28日

⑰ 発 明 者 緒 方 宣 夫 市原市加茂462番地-1

⑱ 発 明 者 大 和 宏 康 市原市今津朝山216番地

⑲ 出 願 人 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 福村 直樹

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアリーレンスルフィドの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 極性溶媒中で、ジハロゲン芳香族化合物とアルカリ金属硫化物とを接触してポリアリーレンスルフィドを製造する方法において、第1段階として、極性溶媒中で、リチウム化合物の存在下に、かつ実質的に水の不存在下で、ジハロゲン芳香族化合物とアルカリ金属硫化物とを、200～270℃の温度範囲で反応させ、アルカリ金属硫化物の残留濃度がイオウ換算で5.5 g/l 極性溶媒以下とし、次いで、水を前記アルカリ金属硫化物1モル当り0.1～10モル添加した後、第2段階として、温度220～280℃の範囲で反応させることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法。

(2) 前記ジハロゲン芳香族化合物がp-ジクロロベンゼンである前記特許請求の範囲第1項に記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

(3) 前記アルカリ金属硫化物が硫化ナトリウムおよび/または硫化リチウムである前記特許請求の範囲第1項または第2項に記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

(4) 前記リチウム化合物が、塩化リチウムおよび/または硫化リチウムである前記特許請求の範囲第1項～第3項までのいずれかに記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

(5) 前記極性溶媒が、N-メチルピロリドンである前記特許請求の範囲第1項～第4項までのいずれかに記載のポリアリーレンスルフィドの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

この発明は、ポリアリーレンスルフィドの製造方法に関し、さらに詳しく言うと、高純度で高分子量のポリアリーレンスルフィドを安定に製造することができるポリアリーレンスルフィドの製造方法に関する。

【従来の技術およびその問題点】

ポリフェニレンスルフィド等のポリアリーレンスルフィドは、その分子中の一部において熱硬化性を有する熱可塑性樹脂であり、優れた耐薬品性、広い温度範囲における良好な機械的性質、耐熱剛性などの、エンジニアリングプラスチックとしての優れた特性を有している。

ポリフェニレンスルフィド等のポリアリーレンスルフィドは、通常、極性溶媒中でジハロゲン芳香族化合物とアルカリ金属硫化物とを重合反応させることによって得られることが知られており、たとえば、ポリフェニレンスルフィドの製造は、通常、 γ -ジクロロベンゼンと硫化ナトリウムとを極性溶媒中で重合反応させることにより行なわれている（特公開52-12240号など）。

しかしながら、通常のポリアリーレンスルフィドは、分子量が小さいので、高分子量の最終製品とするためには、熱処理により低分子量のポリアリーレンスルフィドを硬化させる必要があつて、操作が煩雑である。

従来、高分子量のポリフェニレンスルフィドの

白色で純度が高く、かつ、熔融流れが小さい高分子量のポリアリーレンスルフィドを安定に製造することが出来る新規な製造方法を提供することである。

前記目的を達成するために、この発明者が鋭意検討を重ねた結果、反応を2段階とし、第1段階の反応を実質的に水の不存在下で行ない、第1段階の終了後、第2段階の反応前に、反応系に特定量の水を添加し、第2段階の反応を行なうという2段階反応法を用いることにより、前記目的を容易に達成することができることを見出してこの発明に到達した。

〔前記問題点を解決するための手段〕

前記問題点を解決し、前記目的を達成するためのこの発明の概要は、極性溶媒中で、ジハロゲン芳香族化合物とアルカリ金属硫化物とを接触してポリアリーレンスルフィドを製造する方法において、第1段階として、極性溶媒中、リチウム化合物の存在下で、かつ実質的に水の不存在下で、ジハロゲン芳香族化合物とアルカリ金属硫化物

製造法としては、触媒としてリチウムハライド等のアルカリ金属ハライドを用いる方法（米国特許第4038263号）が知られているが、この方法ではフィルムや繊維などの用途に利用できるほどの高分子量のポリフェニレンスルフィドは得られていない。

また、分子中に3個以上のハロゲンを有する化合物を反応系中に存在させる方法（特公開54-8719号公報、特開昭59-197430号公報参照）が知られているが、生成ポリマーがゲル化し易く、製造上および品質上に問題がある。

更に、反応系中に、水を存在させる方法（特開昭59-22828号、特開昭61-7332号）もあるが、反応器の腐食が激しく、生成ポリマーの着色、品質低下等の問題点がある。

〔発明の目的〕

この発明は前記事情に基いてなされたものである。

すなわち、この発明の目的は、前記問題点を解消し、反応器等の装置の腐食等の問題点がなく、

とを、温度200～270℃の範囲で反応させ、アルカリ金属硫化物の残留濃度がイオウ換算で5.5g/l以下極性溶媒以下とし、次いで、水を前記アルカリ金属硫化物1モル当り0.1～10モル添加した後、第2段階として、温度220～280℃の範囲で反応させることを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法である。

この発明の方法に使用することができる前記極性溶媒としては、アミド化合物、ラクタム化合物、炭素化合物、環式有機リン化合物等がある。

これらのうち、適当な溶媒の例を具体的に例示すると、たとえば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジプロピルアセトアミド、N,N-ジメチル安息香酸アミド、カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、N-イソプロピルカプロラクタム、N-イソブチルカプロラクタム、N-ブチルカプロラクタム、N-シクロヘキシルカプロラクタム、N-メ

チル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-イソプロピル-2-ピロリドン、N-イソブチル-2-ピロリドン、N-ブチル-2-ピロリドン、N-ペンチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-メチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-メチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-3,4,5-トリメチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-エチル-2-ピペリドン、N-イソプロピル-2-ピペリドン、N-メチル-6-メチル-2-ピペリドン、N-メチル-3-エチル-2-ピペリドン、N-メチル-2-オキソヘキサメチレンイミン、N-エチル-2-オキソヘキサメチレンイミン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ヘキサエチルリン酸トリアミド、テトラメチル尿素、1,3-ジメチルエチレン尿素、1,3-ジメチルプロピレン尿素、1-メチル-1-オキソスルホラン、1-エチル-1-オキソスルホラン、1-フェニル-1-オキソスルホラ

3,8-ジクロロベンゼン、1-シクロヘキシル-2,5-ジクロロベンゼン、1-フェニル-2,5-ジクロロベンゼン、1-ベンジル-2,5-ジクロロベンゼン、1-フェニル-2,5-ジプロモベンゼン、1-p-トルイル-2,5-ジクロロベンゼン、1-p-トルイル-2,5-ジプロモベンゼン、1-ヘキシル-2,5-ジクロロベンゼンなどのジハロゲン置換ベンゼン類；4,4'-ジクロロビフェニルなどのジハロゲン置換ビフェニル；2,2-ジ(パラクロロフェニル)プロパン等のジハロゲンビフェニルアルカン類；1,4-ジクロロナフタレン、1,8-ジクロロナフタレン、2,8-ジクロロナフタレンなどのジハロゲン置換ナフタレンなどが挙げられる。これらの中でも好適なものは、ジハロゲン置換ベンゼンであり、特にp-ジクロロベンゼンが好適である。

前記アルカリ金属塩化物としては、たとえば、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ルビジウム、塩化セシウム等が挙げられる。このアルカリ金属塩化物として、好適なものは、

1-メチル-1-オキソホスファン、1-プロピル-1-オキソホスファン、1-フェニル-1-オキソホスファン等が挙げられる。これらの溶媒は、1種単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

さらに前記各種の極性溶媒のなかでもN-アルキルラクタム、N-アルキルピロリドン、ヘキサアルキルリン酸トリアミドが好適であり、N-メチルピロリドンは特に好適である。

前記ジハロゲン芳香族化合物としては、たとえば、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、o-ジプロモベンゼン、p-ジプロモベンゼン、m-ジプロモベンゼン、p-ジヨードベンゼン、1-クロロ-4-プロモベンゼン、1-クロロ-4-ヨードベンゼンなどのジハロゲン置換ベンゼン；2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジクロロキシレン、1-エチル-2,5-ジクロロベンゼン、1-エチル-2,5-ジプロモベンゼン、1-エチル-2-プロモ-5-クロロベンゼン、1,2,4,5-テトラメチル-

塩化リチウム、塩化ナトリウムであり、塩化ナトリウムは特に好適である。なお、これらは1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

なお、この発明の方法では、前記アルカリ金属塩化物は、無水物、水和物、あるいは水性混合物であるものを使用することができるが、水和物、水性混合物を使用する場合には、後述のように、反応前に脱水操作を行なうことを必要とする。したがって、無水物であるものを使用することが、脱水操作を必要としないという点において好ましい。

この発明の方法において使用するリチウム化合物としては、たとえば、フッ化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、硫酸リチウム、硫酸水素リチウム、リン酸リチウム、リン酸水素リチウム、リン酸二水素リチウム、硫酸リチウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸水素リチウム等のリチウム硫酸塩；塩酸リチウム、クロム酸リチウム、モリブ

デン酸リチウム等のリチウム酸塩酸塩；ギ酸リチウム、酢酸リチウム、シュウ酸リチウム、マロン酸リチウム、プロピオン酸リチウム、酪酸リチウム、イソ酪酸リチウム、マレイン酸リチウム、フマル酸リチウム、ブタン二酸リチウム、吉草酸リチウム、ヘキサン酸リチウム、オクタン酸リチウム、酒石酸リチウム、ステアリン酸リチウム、オレイン酸リチウム、酒石酸リチウム、安息香酸リチウム、フタル酸リチウム等のリチウムカルボン酸塩；ベンゼンスルホン酸リチウム、p-トルエンスルホン酸リチウム等のリチウムスルホン酸塩、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムイソプロポキシド、リチウムn-ブトキシド、リチウムブトキシド、リチウムフェノキシド等のリチウムアルコキシド~~等~~；リチウムアセチルアセトナト等のリチウム酢酸もしくは有機リチウム化合物、塩化リチウム、酸化リチウム、水酸化リチウム等の種々のリチウム化合物を挙げることができる。これらの中でも、塩化リチウム等のハロゲン化リチウム、酢酸リチウム等のカル

ボン酸リチウム、炭酸リチウム等が好ましく、特に塩化リチウムが好ましい。これらのリチウム化合物は、1種単独で用いても、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

なお、この発明の方法では、前記リチウム化合物は、無水物、水和物もしくは水性混合物であるものを使用することができるが、水和物、水性混合物を使用する場合には、後述のように、反応前に脱水操作を行なうことを必要とする場合がある。

この発明の方法では、前記第1段階の反応、および／または前記第2段階の反応に際して、反応系に必要に応じて、活性水素含有ハロゲン芳香族化合物、多ハロゲン芳香族化合物、多ハロゲン芳香族ニトロ化合物等の分岐剤もしくは分子調整剤、および／またはアルカリ水酸化物等の液性調整剤、および／または金属塩等の重合触媒剤、および／または還元剤、および／または不活性有機溶媒を共存させて反応を行なうことができる。これらの各成分は、無水状態あるいは、水和物、含

水物、水性混合物等の含水状態として使用することができるが、前記第1段階の反応に際し、含水状態のものを使用する場合には、反応前に脱水操作を十分に施して、実質的に無水状態として反応に供することを必要とする。

前記活性水素含有ハロゲン芳香族化合物としては、少なくとも1個の芳香族環を有し、芳香族環を形成する炭素原子のうち少なくとも1個の炭素原子に活性水素を持つ基が結合しており、同時に芳香族環を形成する炭素原子のうち少なくとも2個の炭素原子にハロゲン原子が結合している芳香族化合物を使用することができる。

前記第1段階の反応に用いる活性水素含有ハロゲン芳香族化合物としては、たとえば、ジハロゲンアニリン類、ジハロゲンチオフェノール類、ジハロゲンチオフェノール類、ジハロゲン（フェニル）アミノベンゼン類等の活性水素含有ジハロゲンベンゼン化合物；トリハロゲンアニリン類、2,4,5-トリハロゲンチオフェノール類、トリハロゲンフェノール類、トリハロゲン（フェニルアミノ）

ベンゼン類等の活性水素含有ポリハロゲンベンゼン化合物などを挙げることができる。

その他ジアミノジハロゲンジフェニルエーテル類などを挙げることができる。

この発明において、前記活性水素含有ハロゲン芳香族化合物中の芳香族環を形成する炭素原子に結合した水素原子が他の不活性基たとえばアルキル基などの炭化水素基に置換している活性水素含有ハロゲン芳香族化合物も使用することができる。

以上例示の各種の活性水素含有ハロゲン芳香族化合物の中でも、前記(1)式で表されるのものが好ましく、また活性水素含有ハロゲン芳香族化合物が好適であり、特にジクロロアニリンが好ましい。

前記多ハロゲン芳香族化合物は、3個以上のハロゲン原子が置換された芳香族化合物である。具体的には、たとえば、~~1,2,3-トリクロロベンゼン~~、1,2,4-トリクロロベンゼン、1,3,5-トリクロロベンゼン、1,4,8-トリクロロナフタレ

ン等を挙げることができる。

前記多ハロゲン芳香族ニトロ化合物としては、たとえばジハロゲンニトロベンゼン類、ジハロゲンニトロナフタレン等を挙げることができる。

これらの前記活性水素含有芳香族化合物および／または、前記多ハロゲン芳香族化合物および／または前記多ハロゲン芳香族ニトロ化合物を使用することによって、生成ポリアリーレンスルフィドの分岐度を増加させたり、分子量をさらに増加させることができ、さらに溶融流れを減少させたり、残存含塩量を低下させる等の生成ポリマーの諸物性を改善することもできる。

また、前記分岐剤もしくは分子量調整剤としては、上記の様々な化合物の外に、たとえば塩化シアヌル等の3個以上の反応性ハロゲン原子を有する有機化合物を使用することができる。

なお、これらの分岐剤もしくは分子量調整剤である様々な化合物は、1種単独で使用しても、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

前記重合触媒剤として用いる前記金属塩として

塩が好ましい。

この発明の方法において、前記第1段階の反応は、前記ジハロゲン芳香族化合物（〔A〕成分）と前記アルカリ金属塩化物（〔B〕成分）と前記触媒である前記リチウム化合物（〔C〕成分）と前記極性溶媒（〔D〕成分）とを配合して行なうか、あるいは、前記〔A〕、〔B〕、〔C〕、および〔D〕成分と、これらに加えて、さらに前記活性水素含有ハロゲン芳香族化合物、前記多ハロゲン芳香族化合物、前記多ハロゲンニトロ化合物、塩化シアヌル等の前記分岐剤もしくは分子量調整剤、前記液性調整剤、前記重合触媒剤、前記還元剤、前記不活性溶媒の中から選ばれる1種または2種以上の成分を必要に応じて配合して実施することができる。ただし、この発明の力法において、重要な点の1つは、前記第1段階の反応を、実質的に水の不存在下において行なう必要がある点である。

前記〔A〕、〔B〕、〔C〕および〔D〕などの各成分が実質的に無水物もしくは水を含有しな

は、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸亜鉛、等の周期表第I族から第IV族までの族に属する金属のカルボン酸塩；リン酸ナトリウム等のアルカリ金属硫酸塩、アルカリ土類金属硫酸塩；ベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルカリ金属スルホン酸塩等を挙げることができる。

これらの前記金属塩は、1種単独で用いても、2種以上を組み合わせて、重合触媒剤として使用することもできる。

前記還元剤としては、たとえば、ヒドラジン、金属水素化物、ギ酸アルカリ等が挙げられ、好適なものとして、金属水素化物、特に、水素化ホウ素ナトリウム、水素化カルシウム等を挙げることができる。

前記不活性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ビフェニル、ターフェニルナフタレン、アントラセン等の炭化水素類、ジフェニルエーテル、p-ジフェノキシベンゼン、ポリエチレングリコール等のエーテル類等を挙げることができる。これらの中でも高沸点不活性化有機溶

媒場合には、前記第1段階の反応に際して、前記各成分の配合の順序方法には、特に制限はない。一方前記各成分の中の少なくとも1種の成分が、水を含有する場合には、反応前に、脱水操作を施して、反応系を実質的に無水状態にして、反応を実施するように、各成分の配合および脱水操作の順序、方法を調整して行なう。

この第1段階の反応は、実質的には、前記〔A〕成分と前記〔B〕成分との反応によって起こる。したがって、使用する前記各成分のうちの少なくとも1種の成分が、含水状態にあるか、もしくは、水和物である場合には、〔A〕成分と〔B〕成分とを配合する前に、あるいは、〔B〕成分と〔A〕成分とを配合する前に、水を含有する成分、もしくは水を含有する配合液等の混合物を脱水操作を施して実質的に無水の状態にして使用することが望ましい。

具体的には、たとえば、前記第1段階の反応を、前記〔A〕成分、〔B〕成分、〔C〕成分、および〔D〕成分を接触して行う場合；使用する

〔B〕成分、〔C〕成分、〔D〕成分のうちの少なくとも1種の成分が含水状態にあるかあるいは水和状態である場合（たとえば、〔B〕成分として硫化ナトリウム9水塩などの含水塩を使用する場合）には、該〔B〕成分と〔C〕成分と〔D〕成分とを配合し、反応系調製用配合液を調製し、この配合液にたとえば、共沸蒸留等の脱水操作を施して、実質的に無水状態の反応系調製用配合液を調製し、この配合液と、実質的に無水状態の〔A〕成分とを配合して、反応系を構成する等の方法が好適に用いられる。

また、前記第1段階の反応に際し、前記〔A〕、〔B〕、〔C〕、〔D〕の各成分のほかに、さらに、必要に応じて前記成分を使用する場合において、たとえば、〔B〕成分、〔C〕成分、〔D〕成分などのうちの少なくとも1種の成分が含水状態にあるか、水和状態である場合には、該〔B〕成分と〔C〕成分と〔D〕成分などとを配合し、反応系調製用配合液を調製し、この配合液から共沸蒸留等の脱水操作により水を除去

この水の量が、使用する〔B〕成分1モル当り0.1モルより多いと、反応器が腐食したり、得られるポリアリーレンスルフィドが着色したり、純度が低下したり、高分子量のポリマーが得られない場合がある。

前記第1段階の反応における、前記各成分の配合割合もしくは配合比は、次の通りにするのが望ましい。

すなわち、〔A〕成分／〔B〕成分のモル比は0.75～2.0、好ましくは0.90～1.2である。このジハロゲン芳香族化合物（A）とアルカリ金属硫化物（B）との反応は等モル反応であるから、通常、前記範囲とするのである。

〔C〕成分／〔B〕成分のモル比は、通常、0.001～2.0であり、好ましくは0.01～1.5である。このモル比が0.001より小さいと、生成するポリアリーレンスルフィドの分子量が低かったり、該ポリマー中に残存する食塩等の塩すなわち夾雑塩の含量を十分に低くすることができないことがあり、一方、2.0より大きいと、生成ポリ

して、実質的に無水状態の反応調製用配合液とし、この配合液と実質的に無水状態の〔A〕成分とを同時にまたは段階的に配合して、反応等を構成する等の方法を好適に用いることができる。

なお、反応等を構成するために使用する前記各成分が、実質的に無水状態にある場合には、前記例示の配合の順序、方法において、脱水操作を行うことなく前記と同様の配合の順序、方法等を好適に用いることができる。

いずれにしても、前記第1段階の反応を実質的に水の不存在化で行うのであれば、前記各成分の配合の順序、方法には特に制限はないのである。

ここで、前記実質的に水の不存在下とは、使用する成分の種類、配合比、反応条件等の他の様々な条件によりその定義範囲が異なるので一様に規定できないが、反応系に含有する水の量が使用する前記〔B〕成分1モル当り通常、0.1モル以下、好ましくは0.05モル以下であることを意味する。

マー中に触媒として用いた塩が高い濃度で残存することがある。

ただし、前記〔B〕成分として、硫化リチウムを用いる場合には、該硫化リチウムは、〔B〕成分であると同時に〔C〕成分であるともみなすことができる。

〔D〕成分／〔B〕成分のモル比は、1～15、好ましくは2～10である。このモル比が1より小さいと反応が不均一となることがあり、また、モル比が15より大きいと生産性が低下することがある。

この発明の方法における前記第1段階の反応は、通常、200～270℃で、好ましくは、210～265℃の温度範囲で行なう。反応温度が200℃より低いと、反応速度が十分でなく、一方、270℃より高いと、高分子のポリアリーレンスルフィドが得られない場合がある。反応時間は、残留〔B〕成分の、濃度が極性溶媒〔D〕成分に対してイオウ換算で、5.5 g/g以下、好ましくは2.7 g/g以下の範囲になるように設定する。したがってこ

の反応時間は、使用した各成分の種類、量、反応温度等の他の様々の条件によって異なり、一律に規定できないが、通常、0.2 ~ 2 時間の範囲とすることができる。

この発明の方法においては、前記第1段階の反応後、反応系に水を添加して、しかる後第2段階の反応（重縮合反応）を行なう。

前記水の配合割合は、使用した前記アルカリ金属硫化物〔B〕1モル当り、通常、0.1 ~ 10モル、好ましくは、0.5 ~ 2.5 モルである。この水の配合割合が、該アルカリ金属硫化物〔B〕1モル当り、0.1 モルより少ないと、高分子量のポリアリーレンスルフィドが得られない場合があり、一方、10モルより多くなると、反応器の腐食等の問題が生じる場合がある。

前記第2段階の反応の反応温度は、通常、220 ~ 280 °C で、好ましくは、240 ~ 270 °C である。この反応温度が220 °C より低いと、重縮合反応の反応速度が十分でなく、高分子量のポリアリーレンスルフィドが得られない場合があり、一方、280

°C より高いと、副反応を誘発したり、高分子量のポリアリーレンスルフィドの生産性が低下することがある。この反応の反応時間は、通常、20時間以内、特に0.1 ~ 8 時間程度である。

なお、前記第1段階の反応および第2段階の反応の反応圧力は、特に制限はないが、通常、溶媒等の反応系の目圧 ~ 10 kg / cm^2 （絶対圧）程度である。これらの反応は、窒素、二酸化炭素などの不活性ガスの雰囲気で行なってもよい。

この発明の方法においては、前記第2段階の反応を行なうに際して、必要に応じて、前記各成分を反応系に添加して実施することができる。これらの成分の配合の順序・方法には特に制限はないが、通常、たとえば、前記水の添加後、必要に応じて、前記各成分を反応系に添加し、しかるのち、第2段階の反応を行なう方法を好適に用いることができる。

第2段階の反応に際して添加する前記各成分の添加量は、前記第1段階の反応に際して配合した各成分の配合量と第2段階の反応に際して新たに

添加、配合される各成分の配合量の合計が、前記各成分の配合割合の範囲になるように設定することができる。

なお、第2段階の反応に際して必要に応じて添加される前記各成分が水を含む場合には、添加される各成分中の水の合計量と前記第2段階の反応前に添加する水の量との総量が、前記水の配合割合の範囲になるようにすることが望ましい。

前記第2段階の反応を終了後、ポリアリーレンスルフィドは、たとえばろ過または遠心分離などによる標準的な方法により直接に反応溶液から分別し、あるいは、例えば水および／または稀釈して酸を添加した後、反応溶液から分別して、得ることができる。

ろ過工程に続いて一般に重合体に付着し得るいずれかの無機成分例えばアルカリ金属硫化物等を除去するために水で洗浄する。またこの洗浄工程に加えて、またはその後に、行ない得るメタノールなどの他の洗浄液を用いる洗浄または抽出が可

能である。反応容器から溶媒を留去し、続いて上記のように洗浄することにより重合体を回収することもできる。

このようにして、白色で高純度の高分子量ポリフェニレンスルフィド等のポリアリーレンスルフィドを容易に、かつ安定に得ることができる。

また、回収されたポリアリーレンスルフィドは、必要に応じてさらに、種々の脱塩処理を行なって重合体中の塩などの塩濃度を低減して電気、電子分野には好適に利用することができる。

この発明の方法により得られるポリフェニレンスルフィド等のポリアリーレンスルフィドを各種の製品に成形する場合は、他の重合体、顔料および充填剤、例えばグラファイト、金属粉、ガラス粉、石英粉もしくはガラス繊維、炭素繊維、またはポリアリーレンスルフィドに対して通常用いる添加剤、例えば通常の安定剤もしくは離型剤と配合することができる。

この発明の方法により得られるポリフェニレンスルフィド等のポリアリーレンスルフィドは、白色で、純度が高く、溶融流れが小さく高分子量であり、また、これに加えて、さらにポリマー中の^{性および}食塩などの塩含量が低く、したがって耐湿電気絶縁性の高い樹脂として製造することができるので、種々の成形品や複合材のマトリックス樹脂として使用することができ、また、各種成形品、フィルム、繊維などにすることができ、機械部品はもとより電気・電子部品などに好適に利用することができる優れたエンジニアリングプラスチックである。

〔発明の効果〕

この発明によると、白色で、高純度で、溶融流れの小さい高分子量のポリフェニレンスルフィド等のポリアリーレンスルフィドを容易に、かつ、反応器等の装置の腐食がなく、また、生成ポリマーのゲル化等を起こすことなく安定に収率よく製造することができる。また、必要に応じて、ポリアリーレンスルフィドの分岐度、分子量を広範

く、その後室温になるまで放置した。反応混合物を1 Lの水中に注ぎ、ろ別、水洗、メタノール洗浄を行なった。得られた白色ポリフェニレンスルフィドの溶融流れ値(測定条件: 300℃、荷重50Kg/cm²、ノズル長さ10mm)は4.2 g/sec、DSCで測定した融点は290℃であり、収率は95重量%であった。

(実施例2)

2 Lのオートクレーブに塩化ナトリウム9水塩130.4 g(0.54 mol)、塩化リチウム23.0 g(0.54 mol)およびN-メチル-2-ピロリドン370 gを入れ、共沸蒸留により水88 gを除去した。その後p-ジクロロベンゼン81.5 g(0.58 mol)、およびN-メチル-2-ピロリドン110 gを加え、第1段階反応を窒素雰囲気下、255℃で1時間行なった。反応系中の塩化リチウムは、イオンクロマトグラフィーで測定した結果、イオウ換算で1.8 g/L-NMPであった。

反応系に蒸留水9.7 g(0.4 mol)を添加した後、徐々に280℃まで昇温し2時間かけて重合反応

開始調節することができる。

すなわち、この発明の方法によれば、ポリフェニレンスルフィド等のポリアリーレンスルフィドの製造上、加工上、品質上等の点で従来法に比較して著しく優れた効果を奏することができる。

〔実施例〕

(実施例1)

p-ジクロロベンゼン81.5 g(0.55 mol)および無水塩化リチウム25.0 g(0.54 mol)を2 Lオートクレーブ(材質SUS 316L)に入れ、N-メチル-2-ピロリドン300 g(NMP) 2 L(0.23 mol)を加え、窒素を10分間常温で流した後、攪拌しながら120℃まで昇温した。オートクレーブを密封し、230℃で1.5時間保持して第1段階反応を行なった。反応系中の塩化リチウムは、イオンクロマトグラフィーで測定した結果、イオウ換算で、2.1 g/L-NMPであった。次いで反応系に蒸留水9.7 g(0.54 mol)を添加した後、徐々に285℃まで昇温し2時間かけて重合反応(第2段階反応)を行なった。反応終了後、攪拌下に175℃にまで冷

(第2段階反応)を行なった。反応終了後、冷却、ろ別、水洗、メタノール洗浄を行なった。得られた白色ポリフェニレンスルフィドの溶融流れ値は2.8 g/sec、融点は290℃であり、収率は94重量%であった。

(比較例1)

実施例1において、第1段階反応前に蒸留水9.7 g(0.54 mol)を添加し、第2段階反応時には蒸留水を添加しなかったこと以外は同様の操作を行なった。なお、蒸留水添加前の塩化リチウムの残留濃度は、57.6 g/L-NMPであった。得られたポリフェニレンスルフィドの溶融流れ値は13.8 g/sec、融点は288℃であり、収率は80重量%であった。またオートクレーブ内壁が黒くさびた。

(比較例2)

実施例1において、蒸留水を添加しなかったこと以外は、同様の操作を行なった。得られた淡黄色ポリフェニレンスルフィドの溶融流れ値は5.8 g/sec、融点は288℃であり、収率は93重量

%であった。

(比較例3)

実施例2において、第1段階反応前に蒸留水9.7g (0.54mol)を添加し、第2段階反応時には蒸留水を添加しなかったこと以外は同様の操作を行った。なお、蒸留水添加前の酸化リチウムの残留量は、56.8g/2-NMPであった。得られた淡黄色ポリフェニレンスルフィドの溶解流れ値は10.2 ml/sec、融点は293℃であり、収率は90重量%であった。

(比較例4)

実施例2において、蒸留水を添加しなかったこと以外は同様の操作を行なった。得られた淡黄色ポリフェニレンスルフィドの溶解流れ値は3.4 ml/sec、融点は292℃であり、収率は84重量%であった。

特許出願人 出光石油化学株式会社
代理人 弁理士 福村直樹

手続補正書(自発)

昭和62年7月14日

特許庁長官様

- 1 事件の表示
昭和61年特許第98947号
- 2 発明の名称
ポリアリーレンスルフィドの製造方法
- 3 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住所 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号
名称 出光石油化学株式会社
代表者 本郷 睦
- 4 代理人
住所 東京都新宿区西新宿八丁目9番5号
セントラル西新宿3階
電話03-381-2738
氏名 弁理士(8759) 福村直樹
- 5 補正命令の日付 なし (自発)
- 6 補正により増加する発明の数 なし
- 7 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

8. 補正の内容

- (1) 明細書の第5頁第3行に記載の「でこる」を「できる」に補正する。
- (2) 明細書の第8頁第2行に記載の「ロブル」を「ロビル」に補正する。
- (3) 明細書の第8頁第17行に記載の「ジクロロキシレン」を「ジクロロ-p-キシレン」に補正する。
- (4) 明細書の第10頁第18行に記載の「硫酸リチウム」を「硝酸リチウム」に補正する。
- (5) 明細書の第11頁第8行に記載の「酒石酸リチウム、」を削除する。
- (6) 明細書の第14頁第12行乃至第14行までに記載の「前記(1)式で〜好適であり、」を「活性水素含有ジハロゲンベンゼン化合物が好ましく、さらにはジハロゲンアニリン類が好ましく、」に補正する。
- (7) 明細書の第16頁第16行乃至第17行に記載の「ターフェニルナフタレレン」を「ターフェニル、ナフタレン」に補正する。

- (8) 明細書の第18頁第20行に記載の「不活性化」を「不活性」に補正する。
- (9) 明細書の第17頁第4行乃至第5行に記載の「前記触媒である」を削除する。
- (10) 明細書の第22頁第18行に記載の「高分子の」を「高分子量の」に補正する。
- (11) 明細書の第24頁第7行に記載の「10kg/」を「10kg/cm²」に補正する。
- (12) 明細書の第25頁第13行に記載の「精製して」を「精製した」に補正する。
- (13) 明細書の第28頁第10行に記載の「3/8L」を「31/8L」に補正する。
- (14) 明細書の第28頁第11行に記載の「308(NMP)」を「(NMP)308」に補正する。
- (15) 明細書の第29頁第3行に記載の「ポリフェニレンス」を「ポリフェニレンス」に補正する。
- (16) 明細書の第29頁第5行に記載の「4.2 ml」を「4.2 × 10⁻² ml」に補正する。
- (17) 明細書の第29頁第18行に記載の「リチ

ウム」を「ナトリウム」に補正する。

(18)明細書の第30頁第4行に記載の「 2.8×10^{-2} 」を「 2.8×10^{-2} 」に補正する。

(19)明細書の第30頁第12行乃至第13行に記載の「 13.8×10^{-2} 」を「 13.8×10^{-2} 」に補正する。

(20)明細書の第30頁第19行乃至第20行に記載の「 5.8×10^{-2} 」を「 5.8×10^{-2} 」に補正する。

(21)明細書の第31頁第8行に記載の「リチウム」を「ナトリウム」に補正する。

(22)明細書の第31頁第9行に記載の「 10.2×10^{-2} 」を「 10.2×10^{-2} 」に補正する。

(23)明細書の第31頁第14行乃至第15行に記載の「 3.4×10^{-2} 」を「 3.4×10^{-2} 」に補正する。

—以上—